

На правах рукописи

РЫЖАКОВ Александр Владимович

**ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИЕ N-ОКСИДЫ В РЕАКЦИЯХ
С ЭЛЕКТРОНОДЕФИЦИТНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

(02.00.03 — органическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

**на соискание ученой степени доктора
химических наук**

**Санкт-Петербург
2001**

Работа выполнена в Карельском научном центре РАН и
Петрозаводском государственном университете

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Людмила Леонидовна Родина

Официальные оппоненты: доктор химических наук, ведущий
научный сотрудник Тамара Степановна
Кузнецова

доктор химических наук, профессор
Михаил Львович Петров

доктор химических наук, профессор
Вячеслав Васильевич Разин

Ведущая организация: Российский государственный педагогический
университет им. А.И. Герцена

Защита состоится "29" мая 2001 г. в 15 часов на заседании дис-
сертационного совета Д 212.230.02 Санкт-Петербургского государст-
венного технологического института (технического университета) по
адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-
Петербургского государственного технологического института (техни-
ческого университета)

Отзывы на автореферат в одном экземпляре, заверенные печатью уч-
реждения, просим направлять по адресу 198013, С-Петербург, Л-13,
Московский пр. 26, Ученый Совет.

Автореферат разослан "18" апреля 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

к.х.н., с.н.с.

Н.Б. Соколова

151171К


Общая характеристика работы

Актуальность исследования. Известно, что ароматические N-
оксиды широко используются как важнейшие промежуточные соеди-
нения в синтезе замещенных производных пиридина, хинолина и дру-
гих азотосодержащих гетероциклов. Этому способствует более высо-
кая активность N-оксидов по сравнению с неокисленными основания-
ми в реакциях и электрофильного, и нуклеофильного замещения в
кольце. Перечисленные реакции хорошо изучены; им посвящено
большое число работ. Такие уникальные свойства N-оксидов объясня-
ются процессами внутримолекулярного переноса заряда в этих соеди-
нениях, в результате чего N-оксидная группа может выступать как в
роли акцептора, так и донора электронной плотности. Эти же свойства
N-оксидов обуславливают возросший в последние годы интерес к ним
как к амбидентным (π или π) донорам электронов в процессах образо-
вания молекулярных комплексов (МК) с электронодефицитными моле-
кулами. В таких комплексах могут существовать как очень прочные
донорно-акцепторные связи (когда в качестве акцептора выступает
кислота Льюиса - ν - акцептор), приближающиеся по своим характери-
стикам к обычным ковалентным связям, так и гораздо более слабые
взаимодействия порядка нескольких кДж/моль (обычно для π - акцеп-
торов).

МК имеют важное самостоятельное значение в аналитической,
биологической химии, фотохимии, химии полимеров, оксидантов; на-
ходят применение в технике как высокопроводящие и полупроводни-
ковые материалы - «органические металлы». Кроме того, они обычно
образуются на первой стадии многих химических реакций (например,
реакций циклоприсоединения) и существенно влияют на направление
дальнейших более глубоких превращений (Matsuoka T., Harano K. Tet-
rahedron. 1995. V.51. №23. P.6451). К сожалению, такое нековалентное
взаимодействие обычно остается без внимания, а подробно обсужда-
ются лишь последующие интермедиаы. До сих пор МК изучаются, в
основном, специалистами в области фотохимии, спектроскопии и фи-
зической химии. Многие вопросы, касающиеся терминологии, строе-
ния МК, механизма их образования и дальнейших превращений вызы-
вают серьезные дискуссии. При этом роль данных комплексов в орга-
нических реакциях изучена еще меньше. Свидетельством этому служат
и весьма ограниченное количество публикаций, посвященных приме-
нению МК в органическом синтезе. Все это в полной мере относится и
к комплексам N-оксидов.

Гетероциклические N-оксиды являются аналогами 1,3-диполей – нитронов, отличаясь тем, что их 1,3-диполярная функция частично включена в ароматическое кольцо. Поэтому взаимодействие N-оксидов с активированными π -системами может протекать по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения (ЦП), однако такие реакции, в отличие от реакций ЦП нитронов, изучены недостаточно.

В связи с этим всестороннее исследование реакций ароматических N-оксидов с электронодефицитными системами представляется актуальной задачей органической химии.

Основная цель данной работы заключалась в систематическом исследовании реакций гетероароматических N-оксидов с электронодефицитными соединениями, способными выступать в роли акцепторов электронов или диполярофилов (ДФ).

В соответствии с целью работы предусматривалось решение следующих основных задач:

1. Разработка новых и усовершенствование известных способов получения гетероароматических N-оксидов.
2. Установление природы продуктов взаимодействия ароматических N-оксидов с активированными непредельными соединениями, в частности, реакций 1,3-диполярного ЦП, и определение влияния электронных факторов на характер и направление взаимодействия.
3. Получение МК N-оксидов с представителями всех классов (ν -, σ -, π -) электроноакцепторов; определение стехиометрии, изучение структурных особенностей, спектральных характеристик и физико-химических свойств образующихся МК.
4. Синтез и исследование структуры и свойств неизвестных ранее ион-радикальных солей (ИРС) на основе ароматических N-оксидов и различных π -акцепторов.
5. Выяснение влияния комплексообразования ароматических N-оксидов с π -акцепторами на их активность по отношению к нуклеофильным реагентам.

Научная новизна. На примере гетероароматических N-оксидов показано, что теория жестких и мягких кислот и оснований может быть использована для определения реакционных центров в молекулах полиидентных доноров при их комплексообразовании с представителями различных электроноакцепторов. Впервые установлено строение МК N-оксидов пиридинов, хинолинов, изохинолина и акридинов с трифторидом бора, бромом, йодом, броманилом, хлоранилом, 2,3-дихлор –

5,6-дицианобензохиноном (ДДХ) и тетрацианоэтиленом (ТЦЭ). Определены потенциалы ионизации свыше 20 ароматических N-оксидов.

Показано, что при взаимодействии ароматических N-оксидов с большинством из π -акцепторов в конечном итоге образуются продукты более глубоких химических превращений, которые не являются МК. Так, в случае 2,4,6-тринитроанизола происходит О-алкилирование ароматических N-оксидов этим реагентом с образованием пикратов N-метоксипроизводных азинов. Установлено, что взаимодействие ароматических N-оксидов с ТЦЭ приводит не к МК, как считалось ранее, а к солям 1,1,2,3,3-пентацианопропена или 1,2,2-трицианоэтенула и N-гидроксипроизводных азинов. Реакции N-оксидов с активными диполярофилами – производными акриловой, малеиновой и ацетилендикарбоновой кислот протекают по механизму 1,3-диполярного ЦП и дают продукты перегруппировок первоначально образующихся циклоаддуктов.

Синтезирована большая серия новых ИРС 1-алкоксипиридинов с анион-радикалами 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (ТЦХМ), ДДХ и ТЦЭ.

Впервые обнаружено, что π -акцепторы активируют реакции нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения в ароматическом ряду в результате образования МК, в которых компоненты остаются ковалентно несвязанными друг с другом. Сформулировано понятие «активации π -акцепторами» реакций бимолекулярного ароматического нуклеофильного замещения.

Практическое значение. Разработаны новые методы «бескислотного» синтеза N-оксидов пиридинов, хинолинов и акридинов, а также усовершенствованы известные методы получения некоторых ароматических N-оксидов. Впервые проведена реакция прямого хлорирования N-оксида акридина, приводящая к N-оксиду 9-хлоракридина. С использованием предложенного нами способа «активации π -акцепторами» реакций нуклеофильного замещения получены неизвестные ранее N-оксиды замещенных 4-[N-бензоилгидразино]хинолинов.

Впервые получены стабильные ИРС N-алкоксипиридинов и анион-радикалов ТЦЭ, ТЦХМ и ДДХ. Установлено, что удельное сопротивление синтезированных нами солей N-оксидов и ТЦХМ на порядок ниже, чем у известных солей на основе неокисленных гетероциклов. При этом ИРС N-алкоксипиридинов и анион-радикала ДДХ имеют сопротивление еще на порядок ниже, чем у соответствующих солей с ТЦХМ.

Разработан новый способ получения 2,4- динитрофенилгидразонов ароматических карбонильных соединений (в том числе N-оксидов изомерных альдегидопиридинов) в отсутствие кислот как катализаторов.

Практическая ценность и перспективность данной работы подтверждается получением 2 авторских свидетельств и включением соответствующих данных в справочное издание Houben - Weyl, Band E7b, Heterene II Teil, 1992.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались с публикацией тезисов:

- на Международных симпозиумах и конференциях: десятом Международном симпозиуме по химии гетероциклических соединений (Коплице, ЧСФР, 1990), Международной конференции «Органический синтез: история развития и современные тенденции» (С.- Петербург, 1994), девятом Европейском симпозиуме по органической химии (Варшава, 1995), шестой Международной конференции «Химия карбенов и родственных интермедиатов» (С.- Петербург, 1998);

- на конференциях, проходивших в СССР (СНГ): конференции «Электроника органических материалов» (Домбай, 1990), конференции по химии хинонов и хиноидных соединений (Новосибирск, 1991), конференции «Биологически активные соединения: синтез и использование» (Пенза, 1992);

- на семинарах Санкт-Петербургского отделения Всероссийского химического общества им. Д.И. Менделеева «Современные проблемы органической химии» (1999).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 41 публикации, из них - 32 статьи (3 - обзора) в отечественных и зарубежных журналах, 7 тезисов докладов на Международных и Всесоюзных конференциях; получено 2 авторских свидетельства.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения и шести глав: пяти глав с обзором литературы и изложением результатов собственных исследований и экспериментальной части. Работа занимает 277 страниц и список литературы из 319 наименований.

Данная работа была выполнена, в частности, в соответствии с программой Международного научного Фонда, гранты № NXF 000 и № NXF 300 -и Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 94-03-09 - 311, а также - в рамках Координационного плана РАН (АН СССР) по направлению «Синтетическая органи-

ческая химия (тонкий органический синтез)»/ номер государственной регистрации 087.003.9150/, раздел 5.8.

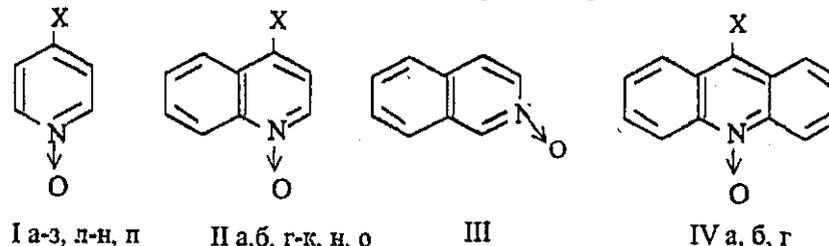
На защиту выносятся новое научное направление - реакции гетероароматических N-оксидов с электронодефицитными соединениями, включающее:

- установление закономерностей протекания реакций 1,3-диполярного ЦП к гетероароматическим N-оксидам;
- определение структуры и свойств МК N- оксидов пиридинов, хинолинов, изохинолина и акридинов с трифторидом бора, бромом, йодом, броманилом, хлоранилом, тетрацианоэтиленом и 2,3- дихлор- 5,6-дицианобензохиноном;
- доказательство π- амфотерных свойств N-оксидов 4- нитро- и 2-метил- 4- нитрохинолинов;
- определение структуры продуктов взаимодействия ароматических N-оксидов с π- акцепторами, которые не являются МК;
- разработку методов получения ион - радикальных солей с высокой электропроводностью на основе катионов N- алкоксипиридинийев и анион- радикалов π- акцепторов;
- установление механизма реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения в ароматическом ряду с участием π- акцепторов, включающего образование МК на первой стадии процесса;
- понятие «активации π- акцепторами» реакций нуклеофильного замещения в гетероароматическом ряду;
- разработку новых «бескислотных» методов синтеза ароматических N- оксидов.

Основное содержание работы

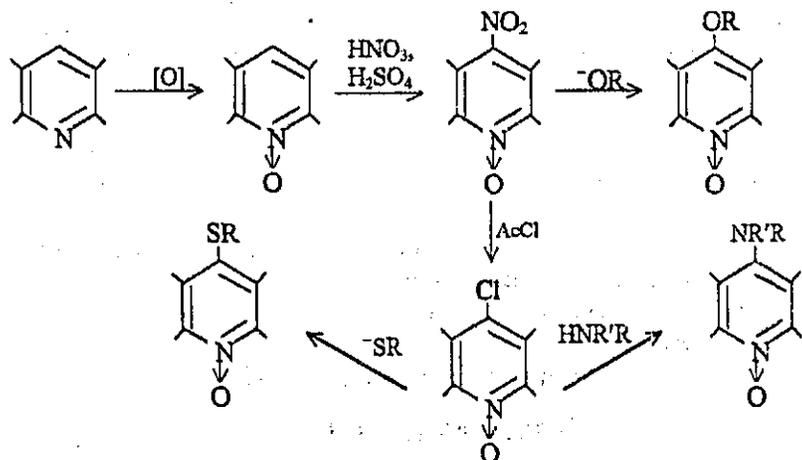
Объекты исследований

В качестве основных объектов исследования нами выбраны N-оксиды пиридинов, хинолинов, изохинолина и акридинов, содержащие как электроноакцепторные, так и электронодонорные заместители.

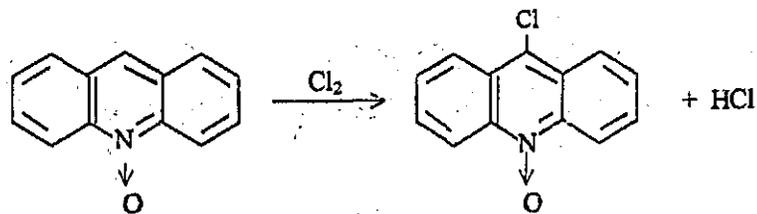


X = H(a), NO₂(б), CO₂C₂H₅(в), Cl(г), CH₃(д), OCH₃(е), OC₂H₅(ж), OCH₂C₆H₅(з), SCH₃(и), SCH₂C₆H₅(к), N(C₂H₅)₂(л), CHO(м), COOH(н), N₃(о), OH(п)

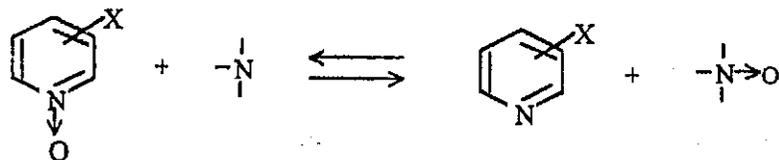
Основным методом синтеза ароматических N-оксидов служит окисление соответствующих оснований надкислотами. При этом образующиеся N-оксиды дают прочные ассоциаты с кислотами, что затрудняет их выделение из реакционных смесей. Нами предложены новые "бескислотные" методы синтеза N-оксидов. К ним относится, в частности, реакция окисления пиридинов 30% H₂O₂ в автоклаве при постепенном повышении температуры от 115 до 190°C. После упаривания реакционных смесей в вакууме полученные N-оксиды (или их гидрохлориды) перекристаллизовывали. Выходы составляют 65-80%. Для получения функциональнозамещенных производных N-оксиды сначала нитровали, а затем с помощью реакций нуклеофильного замещения нитрогруппы синтезировали другие соединения:



Известно, что галогенирование N-оксидов пиридина и хинолина протекает неоднозначно. Напротив, нами показано, что прямое хлорирование N-оксида акридина приводит к N-оксиду 9-хлоракридина с высоким выходом.



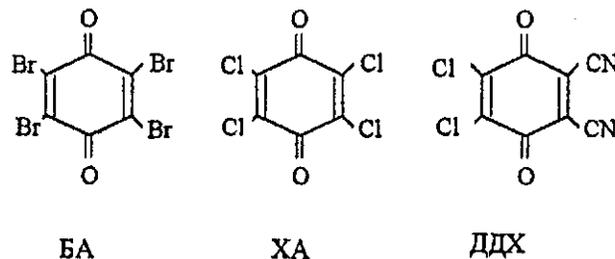
Обнаружено, что ароматические N-оксиды способны к переносу атома кислорода на третичный атом азота аминов или азинов. Следовательно, эта реакция может быть также использована для получения некоторых труднодоступных N-оксидов:

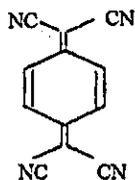


Данный процесс осуществляли как в термическом, так и в фотохимическом вариантах. Скорость и глубина протекания процесса возрастает с повышением температуры и увеличением концентрации акцептора кислорода. Степень переноса атома кислорода пропорциональна основности амина или азина и обратно пропорциональна основности N-оксида.

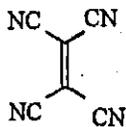
Во всех случаях свойства N-оксидов, их гидрогалогенидов или пирикатов соответствовали литературным данным. ИК-спектры полученных соединений имеют сильное поглощение в области 1300-1200 см⁻¹, характерное для группы N→O. Нами подробно изучены процессы таутомерии и внутримолекулярного переноса заряда в ряду ароматических N-оксидов методом электронной спектроскопии. Показано, что длинноволновая область спектров может использоваться для исследования таутомерных форм и резонансных структур этих соединений, имеющих заместители, находящиеся в прямом полярном сопряжении с N-оксидной группой.

Партнерами N-оксидов в реакциях являлись: ν-акцептор - BF₃, σ-акцепторы - бром и йод, π-акцепторы - броманил (БА), хлоранил (ХА), 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон (ДДХ), 7,7,8,8-тетрацианохиноидметан (ТЦХМ), тетрацианоэтилен (ТЦЭ), 2,4,6-тринитроанизол (ТНА):

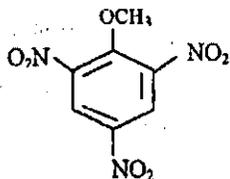




TCXМ



TCЭ



TNA

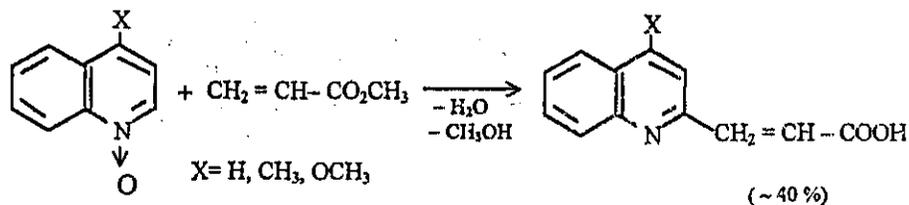
В качестве активных диполярофилов, реагирующих с N-оксидами по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения выбраны производные акриловой, малеиновой и ацетилендикарбоновой кислот.

1. Взаимодействие с диполярофилами (реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения)

При взаимодействии гетероароматических N-оксидов с активными диполярофилами (например, с производными малеиновой, акриловой или ацетилендикарбоновой кислот) получены соединения, образование которых объясняется перегруппировкой первичных аддуктов 1,3-диполярного циклоприсоединения. В этих процессах N-оксиды проявляют свойства 1,3-диполей – аналогов нитронов. Однако в результате того, что диполь N-оксидов включен в ароматическую систему, которая нарушается при образовании первичных циклоаддуктов, они претерпевают дальнейшие превращения, приводящие к восстановлению ароматичности гетероциклического фрагмента.

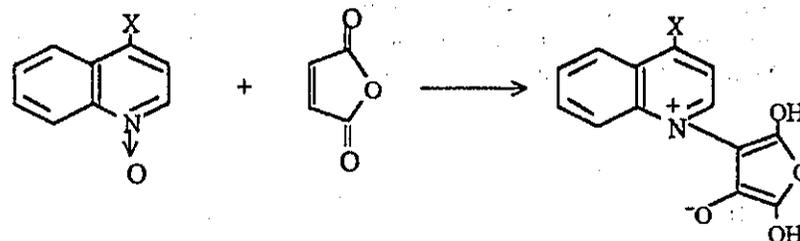
1.1. Взаимодействие с метилакрилатом

Взаимодействие N-оксидов хинолинов (II а, д, е) с метилакрилатом протекает при длительном (72 часа) кипячении в диоксане. При этом образуются производные β-(хинолил-2)-акриловой кислоты:

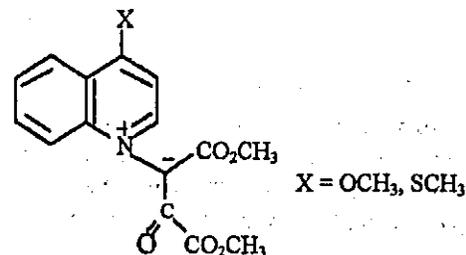


1.2. Взаимодействие с производными малеиновой кислоты

Производные малеиновой кислоты (малеиновый ангидрид и диметилмалеинат) содержат два электроакцепторных заместителя и реагируют с N-оксидами хинолинов в более мягких условиях, чем метилакрилат. Так, в случае малеинового ангидрида образуются N-замещенные бетанны следующего строения:



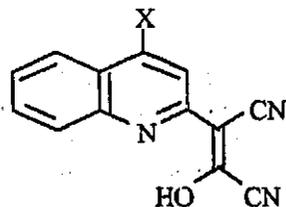
Диметилмалеинат также образует с N-оксидами N-замещенные бетаны:



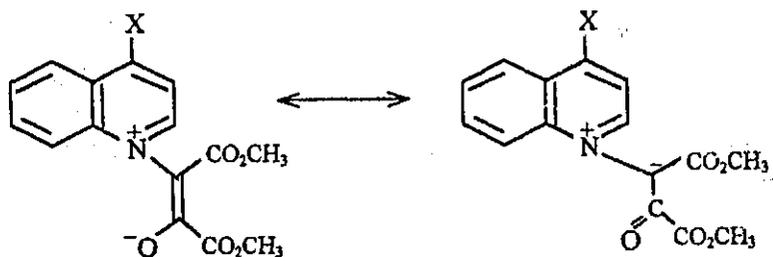
Очевидно, что образование биполярных структур возможно только при наличии в структуре диполярофила двух электроакцепторных заместителей – карбонильных или сложноэфирных групп, стабилизирующих отрицательный заряд на углеродном атоме, связанном с атомом азота гетероцикла.

1.3. Взаимодействие с производными ацетилендикарбоновой кислоты

Реакция N-оксидов хинолинов с динитрилом ацетилендикарбоновой кислоты (дицианацетиленом) приводит к соответствующим 2-замещенным производным 4-X-α-(2-гидрокси-1,2-дицианоэтинил)-хинолинов.



Образование МК при данных реакциях зафиксировано не было. В отличие от диметилацетилендикарбоксилата дает с N-оксидами N-замещенные соединения:



X = H, NO₂, N₃

Подобным образом реагирует с диметилацетилендикарбоксилатом и N-оксид 4-азидохинолина (II о), содержащий в своем составе активный 1,3-диполь – азидную группу, которая сохраняется в продукте реакции α-[N-(4-азидохинолиний)]-α,β-бисметоксикарбонил-β-оксоэтильпиде.

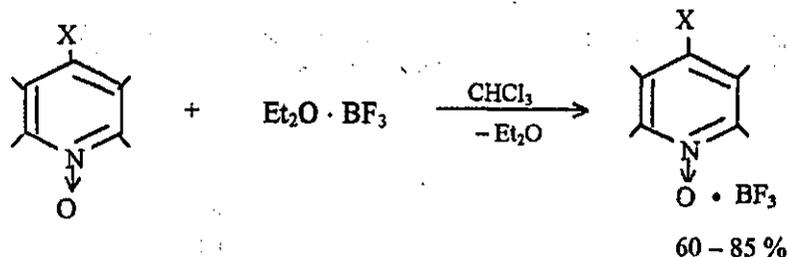
1.4. Взаимодействие N-оксида 4-нитрохинолина с бутилвиниловым эфиром

N-Оксид 4-нитрохинолина (II б) содержит сильный электроакцепторный заместитель, поэтому он не взаимодействует с большинством из взятых нами ДПФ (за исключением диметилацетилендикарбоксилата). Однако нам удалось осуществить его реакцию с бутилвиниловым эфиром, которая приводит к (4-нитрохинолил-2-)-уксусной кислоте с выходом 53%. В данном случае наблюдается взаимодействие с «обращенной» электронной природой реагентов, т.е. электронная плотность повышена на ДПФ по сравнению с N-оксидом.

2. Молекулярные комплексы ароматических N- оксидов

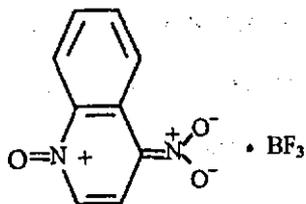
2.1. Комплексы с ν- и σ- акцепторами

2.1.1. Комплексы с трифторидом бора



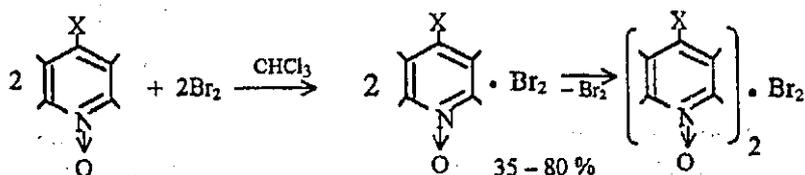
N-Оксиды пиридинов, хинолинов, изохинолина и акридинов образуют твердые устойчивые комплексы с BF₃ состава 1:1 с высокими выходами. Совокупность данных спектров ПМР, ИК и УФ спектров однозначно свидетельствует о π, ν- типе комплексов, т.е. участии атома кислорода N-оксидной группы в комплексообразовании с BF₃. Так, в ИК спектрах исходных N-оксидов присутствуют полосы валентных колебаний связи N-O в области 1365 - 1255 см⁻¹. В то же время в спектрах их МК с BF₃ указанные полосы исчезают и появляются новые полосы в области 1190 - 910 см⁻¹, характерные для связи N-O алифатических N- оксидов. Это объясняется уменьшением кратности связи N-O за счет образования новой связи O-B. Положение полос поглощения связей O-B и B-F также соответствует как литературным данным, так и расчетным значениям. Факт образования π, ν комплексов при взаимодействии ароматических N-оксидов с BF₃ вполне закономерен и может быть объяснен с позиции теории ЖМКО: «жесткие» ν - акцепторы образуют более прочные связи с π- неподеленными парами электронов донора, а не с π- электронами.

Особенно следует остановиться на МК нитропроизводных N-оксидов с BF₃. Для этих N-оксидов наиболее вероятны «хиноидные» структуры, в которых отрицательный заряд локализован на кислородных атомах нитрогруппы. Данные ИК спектров указывают, что именно по этой группе, а не по N-оксидной группе происходит связывание с BF₃:

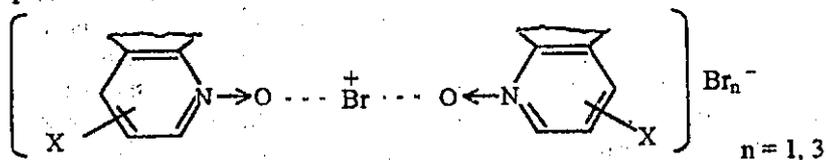


Другие (более слабые, чем BF_3) ν -акцепторы – соединения бора – диборан и триметилборат не образуют комплексы с N-оксидами.

2.1.2. Комплексы с бромом



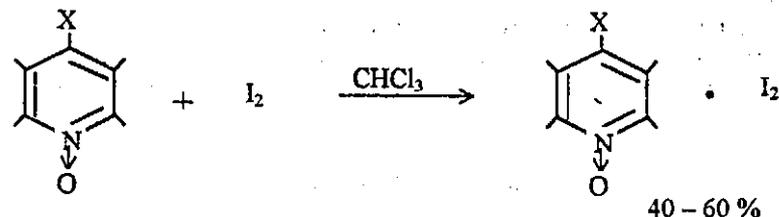
Взаимодействие N-оксидов хинолинов, изохинолина и акридинов с бромом первоначально приводит к нестабильным МК состава 1:1, которые на воздухе переходят в более устойчивые комплексы состава N-оксид- Br_2 2:1. Спектральные характеристики свидетельствуют о π , σ типе данных комплексов, т.е. о координации брома по атомам кислорода N-оксидов:



Исключение, как и в случае с BF_3 , составляет комплекс N-оксида 4-нитрохинолина с бромом, в котором атомы брома локализованы у атомов кислорода нитрогруппы.

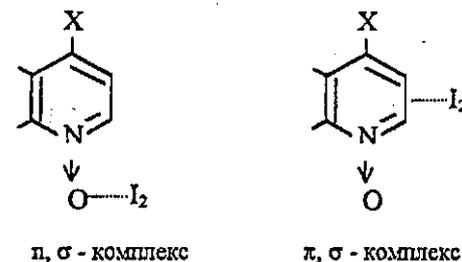
В спектрах ПМР комплексов с Br_2 сигналы протонов N-оксидов, как и следовало ожидать, находятся в более слабом поле по сравнению с сигналами соответствующих N-оксидов вследствие межмолекулярной ассоциации с акцепторами. Молекула брома, как и молекула BF_3 , является довольно жесткой кислотой Льюиса и эффективнее взаимодействует с π -донорным центром N-оксида.

2.1.3. Комплексы с йодом



В отличие от брома йод является более мягкой σ -кислотой и способен давать комплексы с участием как π -, так и π -электронов доноров.

Наши данные указывают на образование комплексов различных типов (π , σ и π , σ) при реакции N-оксидов с этим галогеном. Комплексы с йодом образуются при кристаллизации из растворов N-оксидов с галогеном в ацетонитриле и имеют состав 1 : 1 (устойчивые комплексы с бромом имеют состав 2:1). В ИК спектрах наблюдается смещение полос поглощения связи N-O в низкочастотную область, что указывает на участие атома кислорода в комплексообразовании с молекулой йода. В УФ спектрах большинства из указанных МК присутствуют две полосы переноса заряда, которые мы отнесли к π , σ и π , σ комплексам. Таким образом, наши результаты позволяют предположить следующее строение МК N-оксидов пиридинов и хинолинов с йодом (аналогично комплексам с пиридином):



Примечательно, что в ИК спектрах комплексов N-оксидов акридинов с йодом сохраняются полосы поглощения связи N-O свободных N-оксидов (происходит лишь небольшое уменьшение ее относительной интенсивности по сравнению с другими полосами поглощения). Данный факт свидетельствует, что эти N-оксиды являются скорее π -, чем

p-донорами по отношению к σ -акцептору йоду. Следовательно, конкуренция p- и π -донорных центров в молекулах N-оксидов при их реакциях с типичным σ -акцептором - йодом сильно зависит от степени бензанизирования и основности атома кислорода в N-оксидах.

При взаимодействии нитропроизводных N-оксидов с йодом МК не зафиксировано.

2.2. Комплексы с π -акцепторами

Большое внимание в нашей работе было уделено изучению комплексообразования ароматических N-оксидов с π -акцепторами. Образующиеся при этом комплексы обычно существуют только в растворах в равновесии со своими компонентами и не могут быть выделены в твердом состоянии.

Известно, что активность π -акцепторов определяется их средством к электрону (E_A). Однако на практике обычно используются величины потенциалов электрохимического восстановления акцепторов, которые линейны величинам E_A и определяются методом полярографии. Для использованных нами соединений эти величины приведены в таблице 1, из которой видно, что наименее активным акцептором является БА, а наиболее активным - ДДХ.

Таблица 1

Потенциалы полуволны электрохимического восстановления π -акцепторов

| Акцептор | БА | ХА | ТЦХМ | ТЦЭ | ДДХ |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|
| $E_{1/2}$, В | 0.00 | +0.01 | +0.13 | +0.15 | +0.51 |

2.2.1. Комплексы с переносом заряда в растворах

При взаимодействии растворов N-оксидов с БА, ХА, ДДХ, ТЦЭ, ТНА появляются новые полосы поглощения в видимой области спектра в результате образования комплексов (таблица 2). Такие комплексы принято называть комплексами с переносом заряда (КПЗ), а новые полосы поглощения - полосами переноса заряда (ППЗ). Необходимо от-

метить, что появление окраски растворов еще не доказывает факт образования КПЗ. Основным критерием, подтверждающим их возникновение, является линейная зависимость между положением максимумов ППЗ и потенциалами ионизации доноров (как для одного, так и для разных акцепторов):

$$h\nu \approx I_p - E_A + \text{const}$$

Таблица 2

Комплексы с переносом заряда N-оксидов с π -акцепторами в хлороформе

| № N-оксида | I_p , эВ | Акцепторы, $\lambda_{\text{макс}}$, ППЗ, нм. | | | |
|------------|------------|-----------------------------------------------|-----|-----|-----|
| | | БА | ХА | ТЦЭ | ДДХ |
| Ia | 8.82 | | 422 | 433 | 470 |
| Iг | 8.76 | 395 | 416 | 440 | 478 |
| Id | 8.61 | 408 | 430 | 460 | 492 |
| Ie | 8.40 | | | 492 | 532 |
| Iж | 8.47 | | 446 | 480 | |
| Il | 8.26 | | | 515 | 550 |
| IIa | 8.40 | 455 | | 491 | 541 |
| IIб | 8.83 | | | 432 | |
| IIг | 8.41 | 453 | 457 | 490 | 531 |
| IIд | 8.36 | | 465 | 498 | 543 |
| IIe | 8.22 | 501 | 495 | 522 | 577 |
| IIи | 8.04 | | | 555 | |
| Iк | 8.07 | | | 550 | |
| III | 8.70 | 416 | | 448 | 509 |
| IV | 7.77 | | | 615 | 716 |
| IVг | 7.79 | | | 610 | 710 |

Эта зависимость часто используется для нахождения потенциалов ионизации веществ. Так, Фреем было найдено эмпирическое уравнение, связывающее положение максимумов ППЗ и потенциалы ионизации доноров для комплексов более 260 соединений с ТЦЭ (Frey J.E. Appl. Spectroscopy Rev. 1987, V23, № 3-4. P.247):

$$\lambda_{\text{макс}} = 1240 / (0.81 \cdot I_p - 4.28)$$

Используя это соотношение, мы определили ионизационные потенциалы взятых нами ароматических N-оксидов (таблица 2). Как следовало ожидать, эти величины уменьшаются при переходе от N-оксидов пиридинов к N-оксидам акридинов, а также при введении в кольцо электронодонорных заместителей. Кроме того, изменение потенциалов ионизации симбатно изменениям величин потенциалов электрохимического окисления соответствующих N-оксидов, которые также используются при определении донорной способности веществ. Далее мы определили зависимость между найденными потенциалами ионизации (I_p) N-оксидов и положением максимумов ППЗ для их комплексов с другими π -акцепторами, которая во всех случаях оказалась линейной (рисунок 1). С другой стороны, графики зависимости положения ППЗ комплексов различных акцепторов от величины их $E_{1/2}^{red}$ для постоянного донора (N-оксида) также выражаются прямыми. Таким образом, соблюдается линейная зависимость между максимумами ППЗ и сродством к электрону акцепторов. При этом, как и следовало ожидать, для комплексов самого сильного акцептора - ДДХ - максимумы ППЗ находятся в наиболее длинноволновой области спектра. Следовательно, взаимодействие N-оксидов с перечисленными π -акцепторами, действительно, первоначально приводит к КПЗ.

Для более подробного изучения этих комплексов мы воспользовались методом Бенеша - Гильдебранта, с помощью которого были определены константы равновесия реакций образования комплексов (K_F), а также их стехиометрический состав и молярные коэффициенты экстинкции. Было установлено, что состав всех комплексов соответствует стехиометрии 1:1, а константы равновесия реакций комплексообразования повышаются с увеличением донорной способности N-оксида и активности акцептора. Используя уравнение Гаммета, связывающее величины констант равновесия реакций комплексообразования и σ^+ констант заместителей в N-оксидах, мы определили константы ρ для некоторых реакционных серий (рисунок 2).

Во всех случаях величины ρ отрицательны. Это объясняется тем, что N-оксиды проявляют свойства доноров в рассматриваемых процессах. Возрастание устойчивости КПЗ для всех π -акцепторов при переходе от N-оксидов пиридинов к N-оксидам акридинов свидетельствует о π, π - типе данных комплексов. В случае π, π - комплексов следовало бы ожидать обратную зависимость, поскольку донорная способность кислородного атома в N-оксидах пиридинов существенно выше, чем у их полициклических аналогов.

2.2.2. N-Оксиды нитрохинолинов - электроноакцепторы

Наличие мощной электроноакцепторной группы в N-оксидах нитрохинолинов резко снижает донорную способность этих соединений. Так, N-оксиды 4-нитрохинолина, 2-метил-4-нитрохинолина и 9-нитроакридина образуют КПЗ только с наиболее активными акцепторами - BF_3 и ТЦЭ. Вместе с тем, как обнаружено нами, наличие нитрогруппы в этих N-оксидах обуславливает возникновение у них слабых свойств π -акцепторов, что совершенно не характерно для других N-оксидов. Эти свойства проявляются лишь при взаимодействии данных N-оксидов с сильным электронодонором - иодид-ионом. Выбор этого донора не случаен, поскольку известно, что он образует КПЗ с электродефицитными гетероциклами (например, с катионами N-алкилпиридиния). Нами исследованы КПЗ N-оксидов 4-нитро- и 2-метил-4-нитрохинолинов с йодидами лития, натрия и калия. Образование КПЗ подтверждается появлением ППЗ в области 432-438 нм. Методом Бенеша-Гильдебранта определены константы равновесия реакций комплексообразования и коэффициенты экстинкции КПЗ. Показано, что катион в составе йодида практически не влияет на параметры реакции, однако устойчивость комплексов резко снижается при повышении полярности растворителя.

Метильный радикал в N-оксиде 2-метил-4-нитрохинолина, обладая положительным индуктивным эффектом, снижает электроноакцепторные свойства данного соединения и создает стерические препятствия для образования КПЗ, поэтому устойчивость комплекса этого N-оксида с иодид-ионом ниже, чем для N-оксида 4-нитрохинолина.

Таким образом, можно сказать, что N-оксиды нитрохинолинов обладают редкими для органических соединений π -амфотерными свойствами, образуя КПЗ как с акцепторами, так и с донорами электронов.

2.2.3. Твердые комплексы полициклических N-оксидов с π -акцепторами

Как уже отмечалось ранее, большинство из КПЗ N-оксидов с π -акцепторами существуют только в растворе. Исключение составляют комплексы N-оксидов хинолинов и изохинолина с БА и ХА и N-оксида 4-хлорхинолина с ТЦЭ, которые выделены нами в твердом состоянии (таблица 3).

Данные комплексы (аддукты) являются высокоплавкими, ярко окрашенными кристаллами. Состав комплексов с БА отвечает стехиометрии N-оксид-БА 2:1, а с ХА - 1:1.

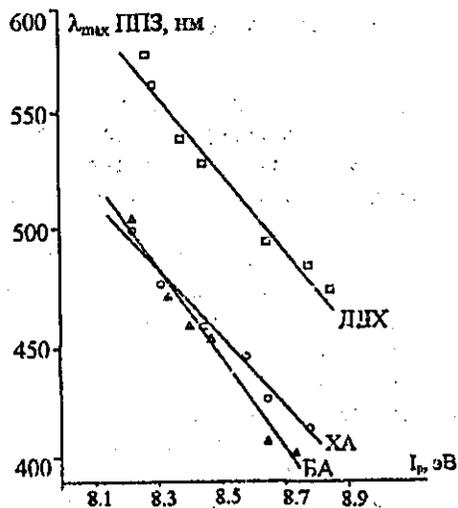


Рис. 1. Зависимость $\lambda_{\text{макс}}$ ПЦЗ комплексов N-оксидов с π -акцепторами от потенциалов ионизации N- оксидов (для различных акцепторов).

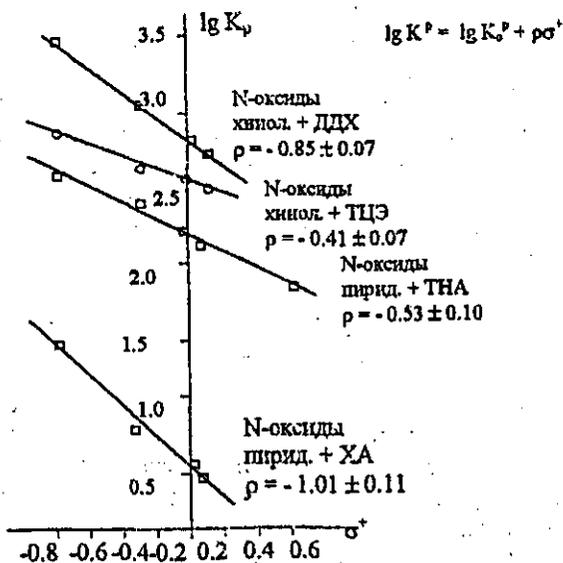


Рис. 2. Зависимость константы равновесия реакций комплексообразования ароматических N-оксидов с π -акцепторами от σ^+ констант заместителей в N-оксидах.

ИК спектры показывают лишь незначительное смещение частот колебаний связи N-O в КПЗ с галогенанилинами, что свидетельствует о том, что атом кислорода N-оксидной группы непосредственно не участвует в комплексообразовании, и дает основание сделать вывод о π, π природе этих комплексов. Спектры ПМР данных комплексов содержат только сигналы ароматических протонов, которые смещены в слабое поле относительно сигналов протонов N-оксидов на 0.05-0.1 м.д. Образование π, π комплексов при взаимодействии N-оксидов с п-хинонами также соответствует принципу ЖМКО: π -акцепторы эффективнее реагируют с π -орбиталями доноров («мягким» центром).

Таблица 3

Твердые комплексы ароматических N-оксидов с π -акцепторами

| № N-оксида | Ак-цептор | Соотношение Д:А | Т.пл., °С | ИК спектр, $\nu_{\text{N-O}}$, см^{-1} | Цвет | Выход, % |
|------------|-----------|-----------------|-------------|--------------------------------------------------|---------------|----------|
| II а | БА | 2:1 | 133-135 | 1270 | красный | 33 |
| II г | БА | 2:1 | 170-172 | 1300 | темно-красный | 30 |
| II д | БА | 2:1 | 150 (разл.) | 1290 | красный | 42 |
| II е | БА | 2:1 | 162-164 | 1295 | желтый | 34 |
| III | БА | 2:1 | 98-100 | 1225 | желтый | 35 |
| II а | ХА | 1:1 | 140 (разл.) | 1265 | красный | 73 |
| II г | ХА | 1:1 | 140-144 | 1300 | темно-красный | 55 |
| II г | ПЦЭ | 1:1 | 123 | 1300 | вишневый | 25 |

Таким образом, строение исследованных комплексов зависит как от структурных особенностей N-оксидов, так и от природы акцепторов. N-Оксиды пиридинов, хинолинов и изохинолина с «жесткими» ν - и σ -акцепторами координируются по атому кислорода, а с мягкими π -акцепторами образуют КПЗ π, π типа. N-Оксиды акридинов, обладающие более протяженной ароматической системой, дают π -комплексы не только с π -акцепторами, но и с σ -акцептором – йодом (таблица 4).

Тип комплексов, образующихся при взаимодействии ароматических N-оксидов с акцепторами

| Акцепторы | σ | | | π | | | |
|-------------------------|-----------------|-----------------|----------------|-----|-----|------|-----|
| | v | Br ₂ | I ₂ | БА, | ХА, | ТЦЭ, | ДДХ |
| N-оксиды | BF ₃ | | | | | | |
| Пиридинов | π, v | π, σ | π, σ + π, σ | | | π, π | |
| Хинолинов и изохинолина | π, v | π, σ | π, σ + π, σ | | | π, π | |
| Акридинов | π, v | π, σ | π, σ | | | π, π | |

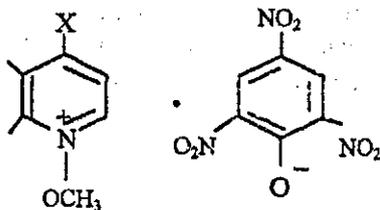
В целом, такой вывод соответствует теории ЖМКО, которая может быть использована для определения реакционных центров при взаимодействии ароматических N-оксидов и, возможно, других амбидентных доноров с электроакцепторами.

3. Взаимодействие N-оксидов, их гидро- и алкилтиоидов с π-акцепторами.

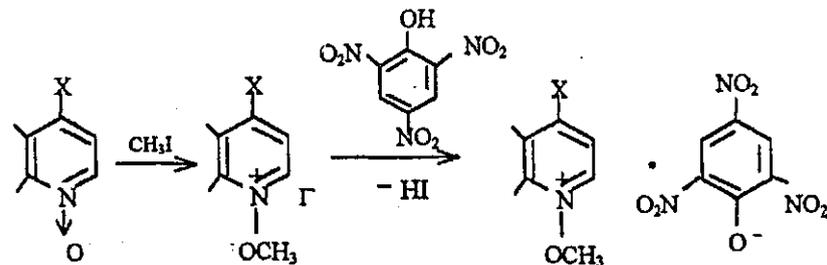
В данном разделе изложены результаты наших исследований реакций ароматических N-оксидов с π-акцепторами, которые обусловлены свойствами N-оксидов как оснований или нуклеофильных реагентов. Эти процессы приводят к ионным соединениям, которые не являются МК.

3.1. Взаимодействие с ТНА (пикраты N-метоксипроизводных азинов)

Нами обнаружено, что из растворов N-оксидов, содержащих электронодонорные заместители, и ТНА постепенно осаждаются твердые продукты взаимодействия, которые, однако, судя по данным спектров ПМР, ИК и УФ спектров, не являются аддуктами исходных веществ. Анализ спектральных данных позволил идентифицировать их как пикраты N-метоксипроизводных азинов:



Структура образующихся пикратов подтверждена встречным синтезом, осуществленным по схеме:



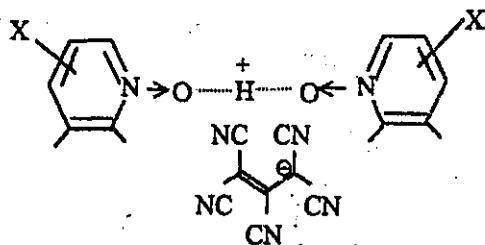
Таким образом, N-оксиды в реакциях с ТНА проявляют свойства как π-доноров, так и нуклеофильных реагентов.

3.2. Взаимодействие с тетрацианоэтиленом

3.2.1. Соли пентацианопрена и трицианоэтинола

Взаимодействие растворов N-оксидов с ТЦЭ в различных растворителях, как было показано ранее, первоначально приводит к образованию интенсивно окрашенных КПЗ и появлению полос переноса заряда, положение которых зависит от свойств N-оксидов (таблица 2). Для N-оксидов, содержащих электроакцепторные заместители (NO₂, Cl) эти МК устойчивы и существуют в растворе длительное время. В случае других N-оксидов первоначально возникающие КПЗ постепенно исчезали, но одновременно появлялась новая полоса с двумя максимумами при 400 и 420 нм, причем ее положение не зависит от свойств заместителей в N-оксидах, что исключает возможность приписать ее другим КПЗ.

Изменение в электронных спектрах МК N-оксидов с ТЦЭ сопровождается осаждением ярко-желтых кристаллов. Данные элементного анализа и спектральные характеристики не позволяют отнести их к твердым комплексам исходных веществ и указывают на то, что они являются продуктами трансформации ТЦЭ под действием N-оксидов. Нами установлено, что эти соединения представляют собой соли катионов N-гидроксипроизводных пиридина или хинолина и аниона пентацианопрена состава 2:1.

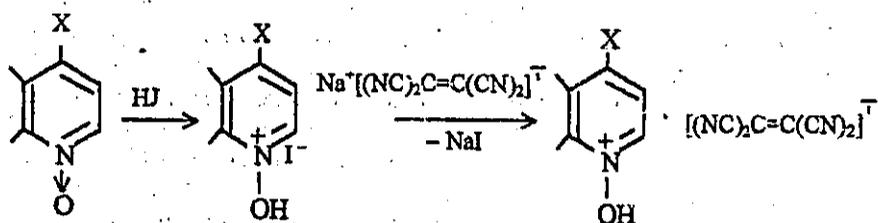


УФ, ИК спектры, спектры ^{13}C ЯМР и ^{15}N ЯМР позволяют идентифицировать анион, а спектры ПМР и ^{13}C ЯМР - протонированные формы N-оксидов.

В этих реакциях N-оксиды выполняют роль оснований, катализирующих трансформацию ТЦЭ.

3.2.2. Ион-радикальные соли тетрацианоэтилена

При реакции гидроксидов N-оксидов с натриевой солью анион-радикала тетрацианоэтилена нами получены ион-радикальные соли (ИРС) N-гидроксипроизводных азинов и ТЦЭ:

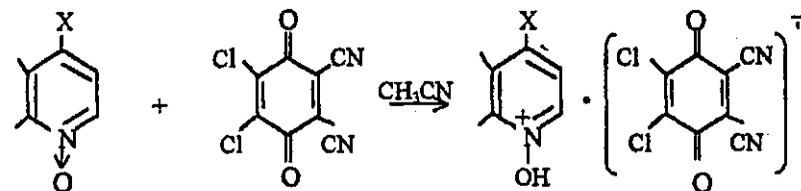


Состав и структура выделенных ИРС подтверждена данными элементного анализа, ИК и УФ спектрами. Положение основных полос поглощения в ИК и УФ спектрах и спектрах ЭПР соответствует литературным данным для анион-радикала ТЦЭ. Измеренные нами величины удельного сопротивления составляют $1 - 3 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, что позволяет отнести эти ИРС к диэлектрикам.

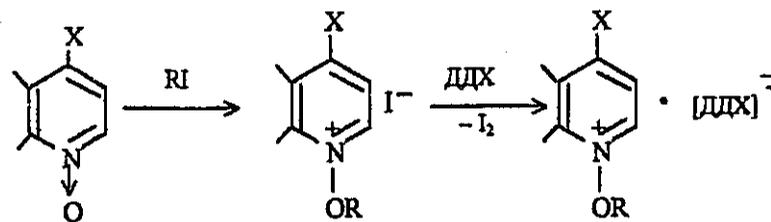
3.3. Взаимодействие с 2,3-дихлор-5,6-дипикабензохиноном (ион-радикальные соли)

Взаимодействие N-оксидов с наиболее сильным из взятых нами акцепторов - ДДХ - не заканчивается на стадии образования МК, как в случае с БА и ХА. Из окрашенных растворов данных комплексов происходит медленное осаждение твердых продуктов взаимодействия.

Как установлено нами на основании данных ИК, УФ спектров и спектров ПМР и ЭПР, эти вещества являются ион-радикальными солями N-гидроксипроизводных азинов и анион-радикала ДДХ:



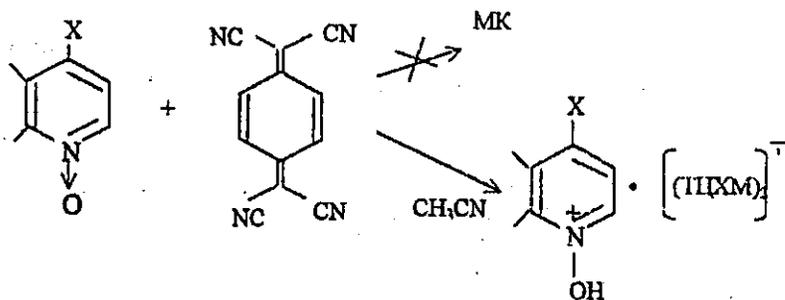
Необходимо сказать, что успешный синтез ИРС прямым взаимодействием N-оксидов и ДДХ в отсутствие сильных восстановителей, переводящих молекулу ДДХ в анион-радикал, оказался неэффективным из-за длительности процесса и низких выходов ИРС. Поэтому нами в дальнейшей работе были использованы гидро- и алкилоксидады N-оксидов. В этом случае роль восстановителя выполнял ионд-ион и реакции протекали быстро и с высокими выходами:



Таким образом, реакции ароматических N-оксидов с ДДХ приводят в конечном итоге к ИРС. Следует сказать, что синтезированные нами ИРС ДДХ являются первыми известными солями этого акцептора, содержащими органический катион.

3.4. Взаимодействие с 7,7,8,8-тетрацианохинодиметаном (ион-радикальные соли)

В отличие от других использованных нами л-акцепторов, ТЦХМ более склонен к образованию не КПЗ, а именно ИРС, где его молекулы находятся в состоянии анион-радикалов. Действительно, взаимодействие N-оксидов с ТЦХМ не приводит к получению КПЗ. Вместо этого происходит медленное осаждение комплексных ИРС N-гидроксипроизводных азинов и анион-радикала ТЦХМ:



Полученные соли были охарактеризованы методом элементного анализа, ИК и УФ спектрами, спектрами ПМР и ЭПР (таблица 5). Кроме того, соль N-гидроксипиридиния и ТЦХМ была получена встречным синтезом по традиционной методике с использованием гидронодида N-оксида пиридина (R=X=H):

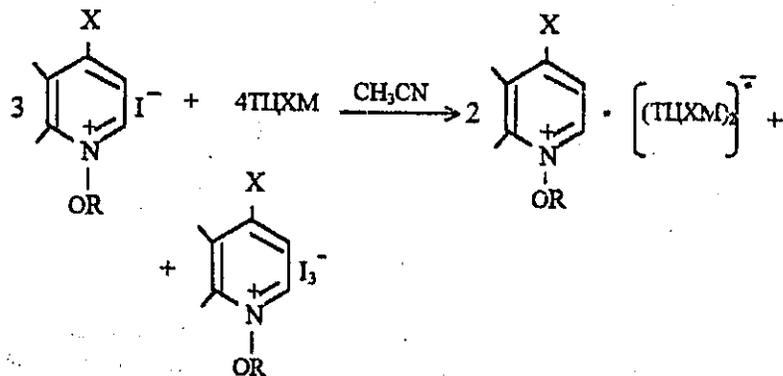


Таблица 5

Ион-радикальные соли ТЦХМ и ДЦХ

Соли ТЦХМ

| X | | Т пл., °С | Удельное сопротивление Ω, Ом · см | Выход, % |
|---|-------------------------------|-----------|--------------------------------------|----------|
| X | R | | | |
| H | H | 136-137 | | 46 |
| H | CH ₃ | 234-235 | 225 ± 5 | 46 |
| H | C ₂ H ₅ | 238-240 | 25 ± 0.5 | 72 |

| X | | Т пл., °С | Удельное сопротивление Ω, Ом · см | Выход, % |
|--------------------|-----------------------------------------------|-----------|--------------------------------------|----------|
| X | R | | | |
| H | n-C ₃ H ₇ | 250-251 | 20 ± 0.5 | 60 |
| H | n-C ₄ H ₉ | 263-264 | 20 ± 0.5 | 63 |
| H | CH ₂ C ₆ H ₅ | 236-237 | | 88 |
| 4-CH ₃ | CH ₃ | 237-238 | 250 ± 5 | 63 |
| 4-CH ₃ | C ₂ H ₅ | 240-241 | | 73 |
| 4-CH ₃ | n-C ₃ H ₇ | 252-253 | | 44 |
| 4-CH ₃ | n-C ₄ H ₉ | 281-282 | | 65 |
| 3-CH ₃ | CH ₃ | 241-243 | | 62 |
| 4-OCH ₃ | C ₂ H ₅ | 240-242 | | 60 |

(Удельное сопротивление известной ИРС n-бутилхинолина и ТЦХМ составляет 240 ± 10 Ом · см)

| Соли ДЦХ | | | | |
|----------|-----------------------------------------------|-------------|-----------|----|
| H | CH ₃ | 113-114 | 2.5 ± 0.5 | 62 |
| H | CH ₂ C ₆ H ₅ | 170 (разл.) | | 82 |

Необходимо отметить, что полученные нами ИРС является комплексными, то есть содержат одну молекулу анион-радикала, а вторую - нейтрального ТЦХМ. Такие комплексные ИРС широко используются в электронной промышленности в качестве полупроводниковых и высокопроводящих материалов («органические металлы») и представляют собой самостоятельный класс органических соединений. Ранее были известны ИРС только неокисленных гетероциклов, а для N-оксидов они впервые получены нами. В связи с этим мы синтезировали ИРС, в которых варьировался заместитель в ароматическом кольце пиридина, хинолина и изохинолина, а также при атоме кислорода N-оксидной группы (таблица 5).

В ИК спектрах ИРС наблюдаются полосы валентных колебаний C=N связей при 2180 см⁻¹, что характерно для анион-радикала ТЦХМ. В области 1640-1600 см⁻¹ обнаружены полосы средней интенсивности, отвечающие валентным колебаниям сопряженных связей C=C ароматических колец. В электронных спектрах ИРС наблюдаются три основные полосы поглощения с максимумами при 395,743 и 843 нм. Первая из них соответствует нейтральной молекуле ТЦХМ, а другие - анион-радикалу. Данные соли парамагнитны, они имеют интенсивное поглощение в спектрах ЭПР (величина g-фактора 2.0029 ± 0.0002). Катионная часть ИРС охарактеризована спектрами ЯМР. Как отмечалось

выше, ИРС ТЦХМ являются одними из наиболее высокопроводящих материалов. Нами измерены величины удельного сопротивления некоторых ИРС ароматических N-оксидов (таблица 5). Из таблицы видно, что у ИРС N-оксидов сопротивление ниже, чем у известной соли н-бутилхинолина, и оно очень сильно зависит в первую очередь от радикала при атоме кислорода и в меньшей степени от заместителя в кольце. В таблице 5 также приведена величина удельного сопротивления синтезированной нами первой ИРС ДДХ с органическим катионом, обладающей еще более низкой (на порядок) величиной удельного сопротивления. В отличие от аналогичных солей ТЦХМ, соли ДДХ являются простыми, то есть содержат одну молекулу акцептора на одну молекулу катиона. Так как ИРС ароматических N-оксидов нами синтезированы впервые и они представляют практический интерес, мы совместно с сотрудниками ИХФ в Черногоровке провели рентгеноструктурное исследование двух соединений - солей анион-радикала ТЦХМ и катионов 1-метокси- и 1-этоксипиридиния. Было обнаружено, что кристаллы этих солей имеют слоистое строение: катионные и анионные слои чередуются вдоль оси элементарной ячейки (рисунк 3).

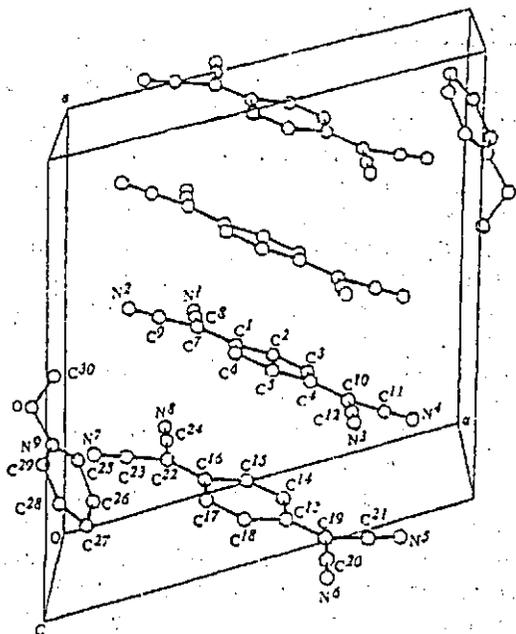
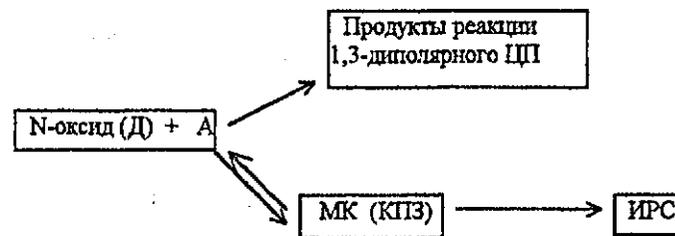


Рис. 3. Кристаллическая структура соли 1-метоксипиридиния и анион-радикала ТЦХМ

Именно такое слоистое строение кристалла ИРС отвечает за их высокую электропроводность (создается возможность свободного перемещения электронов в одном из направлений - вдоль осей стопок). Это отличает ИРС от КПЗ, являющихся диэлектриками, в параллельных плоскостях которых обычно чередуются доноры и акцепторы.

Результаты наших исследований позволяют предложить следующую схему взаимодействия N-оксидов с неперделными электронодефицитными соединениями:



4. Молекулярные комплексы с π-акцепторами в реакциях ароматических N-оксидов с нуклеофильными реагентами

Мы использовали КПЗ N-оксидов с π-акцепторами для проведения реакций с нуклеофильными реагентами, и показали, что эти реакции могут идти гораздо легче, чем со свободными N-оксидами.

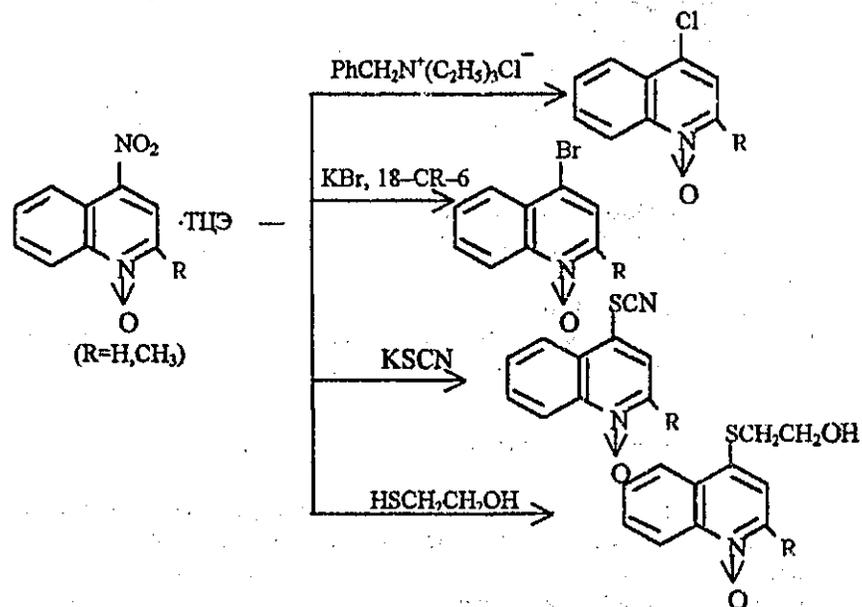
4.1. Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ядре

Одними из наиболее важных реакций электронодефицитных гетероароматических соединений (в том числе и N-оксидов) являются реакции нуклеофильного замещения в кольце. При этом общепринято считать, что любой фактор, снижающий электронную плотность в π-системе гетероцикла, должен способствовать ее атаке нуклеофилом. На примере пиридина и его производных показано, что создание полного положительного заряда на атоме азота (в четвертичных N-алкили или N-ацилпроизводных) или введение в кольцо электроноакцепторных заместителей (NO₂, CN групп) иногда применяется для активации реакций нуклеофильного замещения в гетероароматическом ряду. Однако во всех перечисленных случаях подразумевается создание новых ковалентных связей между ароматическим субстратом и активирующей молекулой или группой. В противоположность этому нами

впервые предложен новый подход к активации реакции S_N в ароматическом ряду. В данном варианте активация достигается за счет образования электронодефицитных КПЗ π, π -типа, в которых акцептор остается ковалентно несвязанным с ароматическим субстратом на протяжении всей реакции.

4.1.1. Замещение нитрогруппы

При использовании МК N-оксидов 4- нитрохинолина и 2- метил-4- нитрохинолина с ТЦЭ в мягких условиях (комнатная температура) проведено замещение нитрогруппы на хлорид-, бромид-, тиоцианат-ионы и 2-меркаптоэтанол:

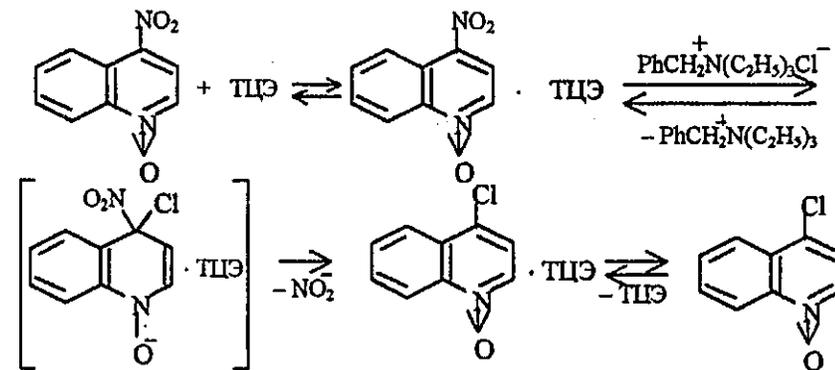


Аналогично происходит замещение нитрогруппы в комплексах N-оксида 9-нитроакридина с ТЦЭ.

Данные реакции разработаны в препаративных вариантах; выходы N-оксидов составляют 50 - 80 %. Необходимо отметить, что в отсутствие ТЦЭ эти процессы практически неосуществимы.

Механизм реакции нуклеофильного замещения с участием КПЗ изучен нами на примере взаимодействия N-оксида 4- нитрохинолина с ТЦЭ и триэтилбензиламмонийхлоридом в смеси ацетонитрил - диоксан

1:1. Реакции замещения предшествует образование комплекса N-оксида 4- нитрохинолина с ТЦЭ, существующего только в растворе. Данный комплекс легко подвергается атаке нуклеофилом (хлорид-ионом) на второй скорость определяющей стадии процесса:



Формальнокинетические исследования, проведенные нами методом ВЭЖХ по накоплению продукта реакции N-оксида 4- хлорхинолина, подтверждают представленный на схеме механизм реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом ряду. Порядок реакции по нуклеофилу (хлориду) равен 1, а по ТЦЭ - меняется от 1 до величины, близкой к 0, что связано с равновесием при образовании комплекса на первой быстрой стадии процесса.

4.1.2. Замещение атомов галогенов

Подвижность атомов галогенов в КПЗ N-оксидов 4- хлор- и 4-бром- производных пиридина, хинолина и акридина с π -акцепторами проявляется в их взаимодействии с раствором AgNO_3 в ацетонитриле. При этом происходит моментальное осаждение галогенида серебра. Соответствующие свободные (несвязанные в МК) N-оксиды реагируют гораздо медленнее - в течение нескольких часов. Подробнее замещение атомов галогенов исследовано нами на примере реакции КПЗ N-оксида 4- хлорхинолина с броманилом и арилгидразинами (таблица 6, метод А):

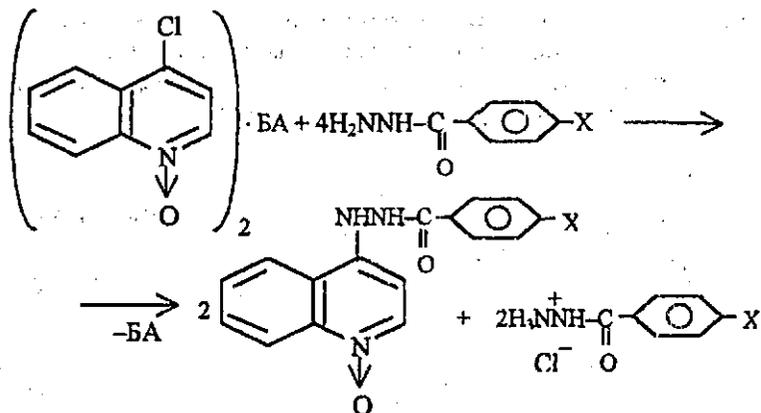


Таблица 6

Реакции МК N-оксида 4- хлорхинолина с БА и 4-X-замещенным бензоилгидразинами

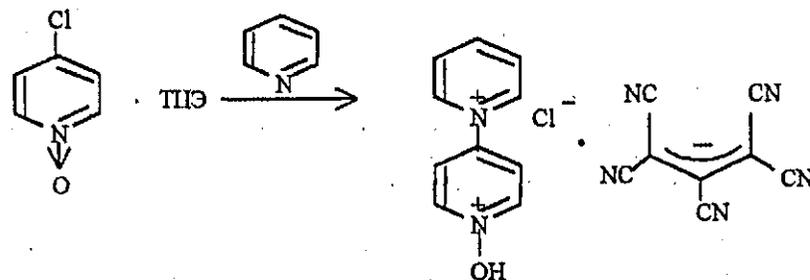
| Заместитель X | Т.пл., °C продукта реакции | Метод | Выход, % |
|------------------|----------------------------|-------|----------|
| NO ₂ | 198-200 | А | 66 |
| NO ₂ | | Б | 38 |
| Cl | 200-202 | А | 59 |
| Cl | | Б | 32 |
| H | 206-209 | А | 78 |
| H | | Б | 32 |
| OCH ₃ | 210-212 | А | 42 |
| OCH ₃ | | Б | 0 |

В отличие от МК нитропроизводных N-оксидов, данные комплексы с БА выделялись в твердом состоянии (см. раздел 2.2.3.). Далее они вводились в реакцию нуклеофильного замещения с бензоилгидразинами в диоксане. Реакции МК с бензоилгидразинами протекают в мягких условиях (комнатная температура) с хорошими выходами и заканчиваются через 1-2 часа. Состав продуктов замещения подтвержден данными элементного анализа, а структура - ИК спектрами и спектрами ЯМР.

Для сравнения нами были осуществлены реакции N-оксида 4-хлорхинолина с бензоилгидразинами в отсутствие БА (таблица 6, метод Б). Данные реакции не происходят при температуре ниже 80°C, а

для полного протекания процесса необходимо 4-х часовое нагревание смесей при 100°C. Однако при этой температуре происходит значительное осомление реакционной массы, и N-оксиды образуются с низкими выходами. При этом метоксипроизводное методом Б не получается вообще.

Другими примерами нуклеофильного замещения галогенов могут служить реакции КПЗ N-оксидов 4- хлорпиридина и 4- хлорхинолина с ТЦЭ и пиридином. Эти процессы также в мягких условиях приводят к продуктам замещения - четвертичным пиридиновым производным. Однако, в отличие от предыдущих реакций, полученные соединения не выделяются в свободном виде, а образуют соли с продуктом трансформации акцептора ТЦЭ - с пентацианопреном:



В отсутствие ТЦЭ данные реакции неосуществимы.

4.1.3. Замещение пиридинового катиона

Четвертичные пиридиновые соли N-оксидов (см. предыдущий раздел) содержат один из наиболее нуклеофугных заместителей в 4-положении, что предполагает их использование в синтезе 4- замещенных производных пиридин- N-оксида и хинолин- N-оксида. Действительно, взаимодействие этих веществ с гидроксидами, алкоксидами, феноксидами металлов и алифатическими аминами гладко приводит к соответствующим N-оксидам (таблица 7).

Таблица 7

Характеристики N-оксидов, синтезируемых из пентацианопропена хлорида 4-(N-пиридиний)-1-гидроксипиридина

| N-оксид | Т. пл., °С | ИК спектр, $\nu_{N=O}$, cm^{-1} | Выход, % |
|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|----------|
| I п | 240 (с разл.) | - | 32 |
| I е | 82 | 1275 | 87 |
| I ж | 124-126 (пикрат) | 1270 | 74 |
| I з | 175-176 | 1273 | 93 |
| 4-феноксипиридина | 129-130 | 1295 | 68 |
| I л | 75-76 | 1235 | 74 |
| 4-N-морфолинопиридина | 184-185 (гидрохлорид) | 1242 | 69 |

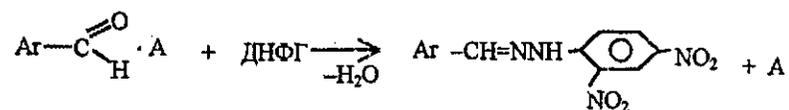
Эти процессы идут гораздо легче, чем реакции замещения атома хлора в N-оксиде хлорпиридина, что позволило нам разработать новые методики синтеза 4- замещенных производных пиридинов.

4.2. Реакции нуклеофильного присоединения к N-оксидам альдегидопиридинов и к ароматическим карбонильным соединениям

Использованный принцип активации π -акцепторами реакций нуклеофильного замещения в ряду ароматических N-оксидов распространен нами и на реакции нуклеофильного присоединения к ароматическим карбонильным соединениям, в том числе на N-оксиды 2- и 4-альдегидопиридинов.

МК N-оксидов альдегидопиридинов, замещенных бензальдегидов и бензофенонов с ТЦЭ, БА, ДДХ существует только в растворах. Эти комплексы исследовались методами спектроскопии ПМР и УФ спектроскопии.

Указанные КПЗ вводили в реакцию со слабым нуклеофилом - 2, 4- динитрофенилгидразином (ДНФГ) при комнатной температуре в ацетонитриле:



A = ТЦЭ, БА, ДДХ

Реакции заканчиваются за 5-10 минут, гидразоны образуются с высокими (часто с количественными) выходами. Известно, что для синтеза 2,4- динитрофенилгидразонов обычно используют в качестве катализатора неорганические кислоты. Нами показано, что повышение электрофильности карбонильных соединений может быть достигнуто также за счет применения π - акцепторов. При этом предлагаемый нами метод имеет ряд преимуществ перед известными. Он является более пригодным для быстрого получения небольших количеств 2,4- динитрофенилгидразонов карбонильных соединений ароматического ряда, так как при этом сокращается время реакции и упрощается процедура ее проведения.

Приведенные в данном разделе результаты позволяют, на наш взгляд, сформулировать понятие «активации π - акцепторами» реакций нуклеофильного замещения и нуклеофильного присоединения. Под этим следует понимать способность π - акцепторов активировать реакции S_N и A_{DN} в ароматическом ряду вследствие образования комплексов с переносом заряда с субстратами и оставаться при этом ковалентно-несвязанными на протяжении всего процесса.

ВЫВОДЫ

1. Реакции N-оксидов пиридинов и хинолинов с электронодефицитными непредельными соединениями, которые не обладают свойствами π -акцепторов, протекают по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения. Образующиеся первичные циклоаддукты являются неустойчивыми соединениями и претерпевают дальнейшие перегруппировки. Установлено влияние структуры диполярофила на направление этих перегруппировок.
2. Гетероароматические N-оксиды, как амбидентные доноры, образуют молекулярные комплексы с представителями всех классов электроноакцепторов. Для определения реакционных центров при их взаимодействии с ν -, σ - и π -акцепторами может быть использована теория «жестких» и «мягких» кислот и оснований. «Жесткие» ν - и σ -акцепторы взаимодействуют с кислородным атомом, а «мягкие» π -акцепторы - с π - ароматической системой N-оксидов. N-Оксиды нитропроизводных хинолинов обладают π - амфотерными свойствами.
3. Ароматические N-оксиды как основания или нуклеофильные реагенты вызывают трансформацию π -акцепторов до соединений ионной природы.

4. Конечными продуктами реакций ароматических N-оксидов с тетрацианоэтиленом являются соли бис (азин - 1 - оксид) катиона водорода и 1,1,2,3,3 - пентацианопропенид - или 1,2,2 - трицианоэтенонат - анионами, а не комплексы с переносом заряда, как считалось ранее.
5. Впервые получены и подробно исследованы нон-радикальные соли гетероароматических N-оксидов с π -акцепторами - представители нового класса "органических металлов". Данные соли могут быть рекомендованы в качестве высокопроводящих материалов при производстве изделий электронной промышленности.
6. Обнаружена способность π -акцепторов активировать реакции гетероароматических соединений с нуклеофильными реагентами в результате образования комплексов с переносом заряда.
 - a) Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом кольце с использованием π -акцепторов протекают по механизму бимолекулярного нисо-замещения с образованием на первой стадии процесса комплексов с переносом заряда.
 - b) π -Акцепторы активируют реакции нуклеофильного присоединения к N-оксидам альдегидопиридинов, а также к ароматическим альдегидам и кетонам.
7. Разработаны новые бескислотные методы синтеза ароматических N-оксидов, защищенные авторским свидетельством.
8. Обнаружена способность ароматических N-оксидов к переносу атома кислорода на третичный атом азота азинов или аминов с образованием соответствующих N-оксидов, что может быть использовано для синтеза труднодоступных N-оксидов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Рыжаков А.В. Использование восстановителей при проявлении хроматограмм реактивом Драгендорфа // Хим.-фарм. журн.-1986.-№ 8. - С. 1015-1016.
2. Рыжаков А.В. Елаев Н.Р. Перенос атома кислорода с N-оксида никотиновой кислоты на пиридин. // ХГС.- 1987.- №8.- С.1075-1076.

3. А.С. 1361144 СССР.1987. Способ получения N-оксидов пиридинов. Рыжаков А.В. // Опубл. Б.И. 1987.-№47.- С.112.
4. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Взаимодействие N-оксидов хинолинов с малеиновым ангидридом. // ЖОрХ.-1989.- Т.25.-Вып.7.-С.1577-1578.
5. Бездворных Т.В., Рыжаков А.В. Комплексы с переносом заряда ароматических N-оксидов с тетрацианоэтиленом, обладающие свойствами диэлектриков. // Тез.докл. Всесоюзной конф. по электронике органических материалов (ЭЛОРМА-90). - Домбай, 1990-С.123.
6. Рыжаков А.В., Полухина Н.Э., Родина Л.Л. Ион-радикальные соли ароматических N-оксидов с тетрацианоэтиленом.// ЖОрХ.-1991.-Т.27.-Вып.4.-С.219-220.
7. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Молекулярные комплексы ароматических N-оксидов с тетрацианоэтиленом.//ХГС.-1991.-№4.- С.488-492.
8. Вапиров В.В., Рыжаков А.В., Родина Л.Л. π -Комплекс индола с фосфазеном.// Тез.докл. Всесоюзн. конф. по химии, биохимии и фармакологии индола.-Тбилиси, 1991-С.36.
9. Рыжаков А.В., Вапиров В.В., Родина Л.Л. Молекулярные комплексы как промежуточные продукты в реакциях нуклеофильного замещения в ряду ароматических N-оксидов.// ЖОрХ.-1991-Т.27.-Вып.5-С.955-959.
10. Родина Л.Л., Рыжаков А.В. Комплексы с переносом заряда из п-хинонов и N-оксидов. // Тез. докл. Всесоюзной конф. по химии хинонов и хиноидных соединений. - Новосибирск, 1991. - С.147.
11. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. N-Оксидирование некоторых аминов шестичленными гетероароматическими N-оксидами.// В сб. науч. тр. «Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота». - С. Петербург, 1991. - С. 11-17.
12. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Ароматические N-оксиды как 1,3-диполи и как π -доноры в реакциях с ненасыщенными соединениями. (Обзор).// ХГС. -1992.-№5.-С.579-591.
13. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Ароматические карбонильные соединения в комплексах с переносом заряда для синтеза биологических активных гидразонов.// Тез. докл. Всесоюзной конф. «Биологически активные соединения, синтез и использование». - Пенза, 1992- С.36-37.

14. А.С.1786023. СССР. 1992. Способ получения 2,4-динитрофенилгидразонов карбонильных соединений ароматического ряда. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. // Олубли. Б.И. 1993.-№1.-С.64.

15. Рыжаков А.В., Родина Л.Л., Алексеева О.О. Комплексы с переносом заряда в химии азотосодержащих соединений. // В сб. научн. тр. «Синтез, строение и химические превращения органических соединений азота». - С.Петербург, 1993.- С.14-22.

16. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Комплексы с переносом заряда как интермедиаы в реакциях О- алкилирования электроноизбыточных N-оксидов 2,4,6-тринитроанизолом. // ЖОрХ.-1993.-Т.29.-Вып.9.-1816-1821.

17. Андреев В.П., Рыжаков А.В. Исследование процессов таутомерии и внутримолекулярного переноса заряда в ряду ароматических N-оксидов методом электронной спектроскопии.//ХГС.-1993.-№12.-С.1662-1670.

18. Андреев В.П., Рыжаков А.В. Донорно-акцепторные комплексы функциональнозамещенных N-оксидов хинолинов с трифторидом бора.// ХГС.-1994.- №8.-С.1087-1092.

19. Рыжаков А.В., Алексеева О.О., Родина Л.Л. О роли комплексов с переносом заряда в реакциях нуклеофильного замещения в ряду ароматических N-оксидов.// ЖОрХ.- 1994.-Т.30.-Вып.9.-С.1411-1413.

20. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Активация тетрацианоэтиленом реакций нуклеофильного замещения в гетероароматическом ряду.// ЖОрХ.-1994.-Т.30.-Вып.9.-С.1417-1420.

21. Коновалюхин С.В., Атовмян Л.О., Алексеева О.О., Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Ион-радикальные соли ароматических N-оксидов. I. Синтез и строение соли 1-метоксипиридиния и анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана.// ЖОрХ.-1994.-Т.30.-Вып.9.-С.1421-1426.

22. Alekseyeva O.O., Ryzhakov A.V., Rodina L.L., New application of donor-acceptor complexes in organic synthesis. Abstracts of papers. International Conference «Organic Synthesis: History of Development and Current Trends». - St.Petersburg, 1994. - V.1 -P.5-6.

23. Rodina L.L., Ryzhakov A.V. Charge Transfer Complexes in the Chemistry of aromatic N-Oxides (Review).//Heterocycles.-1995.-V.2 - P.1035-1053.

24. Родина Л.Л., Рыжаков А.В., Алексеева О.О. Молекулярный комплекс хлорида 4-(N-пиридиний)-пиридин-N-оксида с

тетрацианоэтиленом в синтезе замещенных N-оксидов пиридинов.//ХГС.-1995.-№2.-С.184-186.

25. Андреев В.П., Теканова С.В., Рыжаков А.В. Стирильные производные N-оксида хинолина.//ХГС.-1995.-№4.-С.518-521.

26. Ryzhakov A.V., Alekseyeva O.O., Rodina L.L. Charge Transfer Complexes in the chemistry of aromatic heterocycles.// Abstracts of papers IX European Symposium on organic chemistry- Warszawa, Poland,1995.-P.255.

27. Андреев В.П., Рыжаков А.В., Морозов А.К., Алексеева О.О., Родина Л.Л. Донорно-акцепторные комплексы гетероароматических N-оксидов(Обзор).// ХГС.-1995.-№ 6.-С.760-773.

28. Рыжаков А.В., Андреев В.П., Родина Л.Л. Молекулярные комплексы N-оксидов хинолинов и изохинолина с бромом.// ЖОрХ.-1996.-Т.32.-Вып.1.-С.128-131.

29. Андреев В.П., Рыжаков А.В., Калистратова Е.Г. Новый способ получения гидрогалогенидов N-оксидов 4-галогенохинолинов из N-оксида 4-нитрохинолина. // ХГС.-1996.- №4. - С.516-518.

30. Коновалюхин С.В., Атовмян Л.О., Алексеева О.О., Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Ион-радикальные соли ароматических N-оксидов. II. Синтез и строение соли 1-этоксипиридиния и анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана.// ЖОрХ.-1996.-Т.32.-Вып.6.-С.911-918.

31. Рыжаков А.В. π - Амфотерные свойства N-оксидов 4-нитро- и 2-метил-4-нитрохинолина. // ЖОХ.-1997.-Т.67.-Вып.5.-С.862-865.

32. Алексеева О.О., Родина Л.Л., Рыжаков А.В., Корнеев С.М. Взаимодействие ароматических N-оксидов с тетрацианоэтиленом: образование солей пентацианопропенид-аниона.// ЖОрХ. - 1997.-Т.33.-Вып.9.-С.1395-1407.

33. Рыжаков А.В., Андреев В.П., Родина Л.Л. Молекулярные комплексы N-оксидов хинолина, изохинолина и акридина с йодом.// ЖОрХ.-1998.-Т.34.-Вып.4.-С.583-585.

34. Нижник Я.П., Рыжаков А.В. Взаимодействие N-оксида акридина с хлором.// ЖОрХ.-1998.-Т.34.-Вып.6.-С.958.

35. Андреев В.П., Батоцыренова Е.Г., Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Процессы внутримолекулярного переноса заряда в ряду стирильных производных N-оксидов пиридина и хинолина.// ХГС.-1998.-№8. - С.1093-1095.

36. Рыжаков А.В., Алексеева О.О., Родина Л.Л. Интермедиаы радикального типа в химии гетероароматических N-

оксидов.// Тез. Докл. VI-Междун. конф. по химии карбенов и родственных интермедиантов.-С.-Петербург, 1998.-С.123.

37. Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Молекулярные комплексы в реакциях ароматических N-оксидов.// В сб. научн. тр. «Синтез, строение, и химические превращения органических соединений азота».- С.Петербург, 1999.-С.78-81.

38. Андреев В.П., Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Активация ν -акцепторами реакций нуклеофильного замещения в N-оксиде 4-нитрохинолина.// ХГС.-1999.-№11.-С.1523-1527.

39. Алексеева О.О., Рыжаков А.В., Родина Л.Л. Ион-радикальные соли ароматических N-оксидов. III. Взаимодействие ароматических N-оксидов с 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохиноном: молекулярные комплексы и ион-радикальные соли.// ЖОрХ.-1999.-Т.35.-Вып.12.-С.1873-1876.

40. Рыжаков А.В., Нисжник Я.П., Андреев В.П. Молекулярные комплексы N-оксида акридина.// ЖОрХ.-2000.-Т.36.-Вып.6.-С. 918-920.

41. Рыжаков А.В., Алексеева О.О., Родина Л.Л. Ион-радикальные соли ароматических N-оксидов. IV. Соли катионов N-алкоксипиридиниев и анион-радикала 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана.// ЖОрХ.-2000. - Т.36. - Вып.7.-С.1070-1073.

А.В. Рыжаков

Изд. лиц. № 00041 от 30.08.99. Подписано в печать 09.04.2001. Формат 60x84¹/₁₆.

Бумага офсетная UNION PRINT.

Уч.-изд. л. 2,4. Усл. печ. л. 2,3. Тираж 100 экз. Изд. № 16. Заказ № 218.

Карельский научный центр РАН
Редакционно-издательский отдел
185003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50